

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87810

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 G 65/10		C 0 8 G 65/10	
B 2 9 C 33/40		B 2 9 C 33/40	
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A
		2/48	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平8-250584	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月20日	(71) 出願人	592109732 日本特殊コーティング株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	渡辺 毅 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	春田 裕一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大井 正彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物および樹脂製の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が高く、耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、光硬化性材料として好適な光硬化性樹脂組成物の提供。寸法精度が高く、繰り返し耐久性に優れた樹脂製の製造方法を容易に製造することができる方法の提供。

【解決手段】 本発明の樹脂組成物は、(A) シクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、(C) エチレン性不飽和モノマー、(D) ラジカル性光重合開始剤および(E) 球状のシリカ粒子を含有してなり、これを硬化して得られる硬化物の熱変形温度が100℃以上であることを特徴とする。本発明の樹脂製の製造方法は、前記樹脂組成物を用いて実行される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) シクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物、

(B) カチオン性光重合開始剤、

(C) エチレン性不飽和モノマー、

(D) ラジカル性光重合開始剤、および

(E) 球状のシリカ粒子を含有してなり、

これを硬化して得られる硬化物の熱変形温度が 100℃以上であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 光硬化性材料に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる樹脂製型を製造する方法において、光硬化性材料として、請求項 1 に記載の光硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする樹脂製型の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物およびこれを使用した光造形法により樹脂製型を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光硬化性材料に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光造形法が提案されている〔特開昭 60-247515 号公報、米国特許明細書第 4, 575, 330 号（特開昭 62-35966 号公報）、特開昭 62-101408 号公報、特開平 5-24119 号公報参照〕。この光造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるため注目されている。

【0003】かかる光造形法の代表的な例を説明すると、液状の光硬化性樹脂組成物の薄層を形成し、この薄層に例えば紫外線レーザーによって選択的に光を照射することによって硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給してその薄層を形成し、当該薄層に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化性樹脂が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。

【0004】そして、光造形法に用いられる光硬化性樹脂組成物においては、粘度が低いこと、光照射されることによって迅速に硬化されること、硬化物が光硬化性樹脂組成物によって膨潤しないこと、光硬化時の硬化収縮に起因する反り、引け、張出部（オーバーハング部）の持ち上がり等の変形量が小さいこと、硬化物の寸法精度が高く、複雑で微細な形状を有する硬化物であっても造

形が可能であること等が要求される。

【0005】従来、光造形法により得られる立体形状物は、デザインモデル、医療用モデルさらには樹脂成形型のマスターモデル等に用いられている。そして、最近においては、コネクター、プラグ等の実装部品、ヒータ、モータ、エンジン等のテスト用の組み込み部品等を、光造形法によって直接製造する試みがなされている。このような部品においては、高い寸法精度は勿論のこと、使用条件に耐え得る十分な機械的強度および耐熱性が要求される。しかしながら、従来の光硬化性樹脂組成物を用いた光造形法では、機械的強度が高く、耐熱性の高い硬化物が得られず、実装部品や組み込み部品として実用上十分な機械的強度および耐熱性を兼ね備えた立体形状物を製造することは困難である。

【0006】一方、射出成形法、プレス成形法、真空成形法、圧空成形法、発泡成形法、パルプモールド成形法等の各種成形法に用いる「型」を、光造形法によって製造する試みがなされている。

【0007】しかしながら、従来公知の光硬化性樹脂組成物を用いて光造形を行う場合において、得られる光造形物は「型」に要求される機械的強度、耐圧性および耐熱性を有するものとはならない。特に、高温、高圧条件下に実行されるエンジニアリングプラスチックの射出成形法において、当該条件に耐え得る光造形物（型）を与える樹脂組成物は知られておらず、このため、繰り返し耐久性に優れた樹脂製型を光造形法によって造形することは困難であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のよう な事情に基づいてなされたものであって、その目的は、機械的強度が高く耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、光造形法に用いる光硬化性材料として好適な光硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、寸法精度の高い成形品を得ることができ、繰り返し耐久性に優れた樹脂製型を容易に製造することができる樹脂製型の製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A) シクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、(C) エチレン性不飽和モノマー、(D) ラジカル性光重合開始剤、および (E) 球状のシリカ粒子を含有してなり、これを硬化して得られる硬化物の熱変形温度が 100℃以上であることを特徴とする。

【0010】本発明の樹脂製型の製造方法は、光硬化性材料に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる樹脂製型を製造する方法において、光硬化性材料として、前記光硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、シクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物よりなる(A)成分と、カチオン性光重合開始剤よりなる(B)成分と、エチレン性不飽和モノマーよりなる(C)成分と、ラジカル性光重合開始剤よりなる(D)成分と、球状のシリカ粒子よりなる(E)成分とを必須成分として含有してなるものである。

【0012】<(A)成分>(A)成分を構成するシクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物は、カチオン性光重合開始剤の存在下で光照射されることにより重合反応や架橋反応を起こすカチオン重合性有機化合物である。かかるシクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物としては、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スビロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサメタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、ラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、シクロヘキセンオキサイドなどを挙げることができ、これらの化合物は、単独でまたは2種以上のものを組み合わせて(A)成分として用いることができる。

【0013】これらのうち、(A)成分として特に好ましいシクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなどの\*

一般式(1)  $(R^1, R^2, R^3, R^4, Z)^{+m} [MX_{n+m}]^{-m}$

【0018】〔式中、カチオンはオニウムであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なる有機基である。a、b、c、dは、それぞれ0~3の整数であって(a+b+c+d)は、Zの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、

\*1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物である。このようなエポキシ化合物が(A)成分中に50~100重量%の割合で含有されている場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が大きくなって造形時間の短縮化を図ることができると共に、硬化収縮率が小さくなって立体形状物の経時的変形を抑制することができる。

【0014】シクロヘキセンオキサイド構造を有する化合物の市販品としては、UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、サイクロマーA200、サイクロマーM100、サイクロマーM101、エボリッドGT-301、エボリッドGT-302、エボリッド401、エボリッド403、ETHB、エボリッドHD300(以上、ダイセル化学工業株式会社製)、KRM-2110、KRM-2199(以上、旭電化工業株式会社製)などを挙げることができる。

【0015】本発明の光硬化性樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、通常5~60重量%とされ、好ましくは10~50重量%、更に好ましくは15~40重量%とされる。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下して造形効率の低下を招くことがある。一方、(A)成分の含有割合が過大である場合には、得られる立体形状物の靱性が低下すると共に型としての耐久性が低下する傾向にある。

【0016】<(B)成分>(B)成分を構成するカチオン性光重合開始剤は、光などのエネルギー線を受けることによって、前記(A)成分のカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物である。このようなカチオン性光重合開始剤としては、下記一般式

(1)で表される構造を有するオニウム塩を好適に用いることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

【0017】

【化1】

In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xはハロゲン原子である。mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはハロゲン化物錯体イオン中の原子の数である。〕

【0019】上記一般式(1)中における陰イオン(MX<sub>n+m</sub>)の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(Sb

F<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート (SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>) などが挙げられる。

【0020】また、カチオン性光重合開始剤としては、一般式 [MX<sub>n</sub>・(OH)<sup>-</sup>] で表される陰イオンを有するオニウム塩を用いることができ、さらに、過塩素酸イオン (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、フルオロスルホン酸イオン (FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン、トリニトロトルエンスルホン酸陰イオンなどの他の陰イオンを有するオニウム塩を用いることもできる。これらのカチオン性光重合開始剤は、単独でまたは2種以上のものを組み合わせて (B) 成分として用いることができる。

【0021】このようなオニウム塩のうち、(B) 成分として特に有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩である。中でも、特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキニウム塩、特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアソニウム塩、米国特許第4,139,655号明細書に記載のチオピリリウム塩などが好ましい。また、鉄/アレン錯体、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤なども挙げることができる。

【0022】カチオン性光重合開始剤の市販品としては、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990 (以上、ユニオンカーバイド社製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171 (以上、旭電化工業株式会社製)、Irgacure 261 (以上、チバガイギー社製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064 (以上、日本曹達株式会社製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012 (以上、サートマー社製)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103 (以上、みどり化学株式会社製) などを挙げることができる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103は、これらを含含有してなる樹脂組成物に高い硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。

【0023】本発明の光硬化性樹脂組成物における

(B) 成分の含有割合は、通常0.1~10重量%とさ

れ、好ましくは0.2~5重量%、更に好ましくは0.3~3重量%とされる。(B) 成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することが困難となることがある。一方、(B) 成分の含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光造形法に供する場合に、適当な光透過性(硬化深さ)を得ることができず、得られる立体形状物について、靱性などの機械的強度が低下する傾向がある。

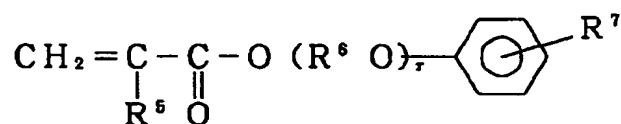
10 【0024】<(C) 成分> (C) 成分を構成するエチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合 (C=C) を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能性モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能性モノマーを挙げることができる。

【0025】(C) 成分として好適に用いられる上記単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ) アクリレート、イソブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ) アクリレート、 $\alpha$ -オクチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトン(メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ) アクリレート、N,N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、テトラクロロフェニル(メタ) アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、テトラプロモフェニル(メタ) アクリレート、2-テトラプロモフェノキシエチル(メタ) アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ) アクリレート、トリプロモフェニル(メタ) アクリレート、2-トリプロモフェノキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ブトキシエチル(メタ) アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ) アクリレート、ペンタプロモフェニル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ボルニル(メタ) アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ) アクリレート、および下記一般式(2)~一般式(4)で表される化合物を挙げることができる。

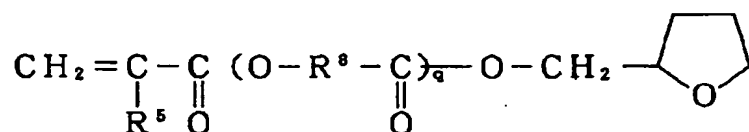
50 【0026】

【化2】

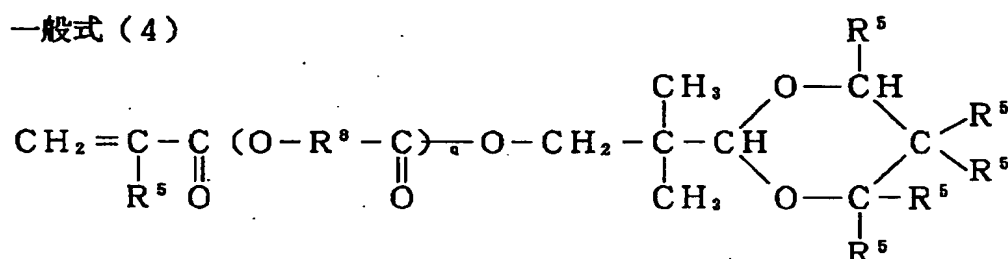
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



【0027】(式中、 $\text{R}^5$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^6$  は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 $\text{R}^7$  は水素原子または炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 $\text{R}^8$  は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示す。 $r$ は0～12、好ましくは1～8の整数であり、 $q$ は1～8、好ましくは1～4の整数である。)

【0028】これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0029】このような単官能性モノマーの市販品としては、例えばアローニクスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亜合成株式会社製)、KAYARAD TC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬株式会社)、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業株式会社製)などを挙げることができる。

【0030】(C)成分として好適に用いられる上記多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌ

レートジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」とも略記する。)変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」とも略記する。)変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート化合物；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート等のテトラ(メタ)アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変

30

40

50

性ジベンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のペンタ（メタ）アクリレート化合物；ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のヘキサ（メタ）アクリレート化合物；フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

【0031】このような多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002（以上、三菱化学株式会社製）、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業株式会社製）、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205（以上、日本化薬株式会社製）、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400（以上、東亜合成株式会社製）、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社油脂化学工業株式会社製）、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬株式会社製）、ASF-400（以上、新日鐵化学株式会社製）、リボキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子株式会社製）、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業株式会社製）などを挙げることができる。

【0032】上記の単官能性モノマーおよび多官能性モノマーは、単独または2種以上のものを組み合わせて（C）成分として用いることができるが、本発明においては、（C）成分の一部または全部として、1分子中に3個以上のエチレン性不飽和結合を有する3官能以上の多官能性モノマーを用いることが好ましい。このような3官能以上の多官能性モノマーの（C）成分に占める割合は、好ましくは、60重量%、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは100重量%である。（C）成分中に占める3官能以上の多官能性モノマーの割合が

60重量%未満の場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下すると共に、造形される立体形状物の経時的変形が生じやすくなることがある。

【0033】かかる3官能以上の多官能性モノマーとしては、上述の多官能性モノマーとして例示した化合物のうち、トリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物の中から選択することができ、これらのうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【0034】本発明の光硬化性樹脂組成物における

（C）成分の含有割合は、通常1～30重量%とされ、好ましくは2～20重量%、更に好ましくは3～15重量%とされる。（C）成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することが困難となることがある。一方、（C）成分の含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物が光硬化により収縮しやすいものとなり、また、得られる立体形状物について、靱性などの機械的強度が低下する傾向がある。

【0035】＜（D）成分＞（D）成分を構成するラジカル性光重合開始剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解してラジカルを発生し、当該ラジカルによって（C）成分のラジカル重合反応を開始させる化合物である。

【0036】（D）成分として用いられるラジカル性光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサント、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1'-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサント系化合物、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエ

ーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができ、これらは、単独でまたは2種以上のものを組み合わせて(D)成分として用いることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが特に好ましい。

【0037】本発明の光硬化性樹脂組成物における

(D)成分の含有割合は、通常0.01~8重量%とされ、好ましくは0.1~5重量%とされる。(D)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のラジカル重合反応速度(硬化速度)が小さくなって造形に時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。一方、(D)成分の含有割合が過大である場合には、過剰量の重合開始剤が樹脂組成物の硬化特性、立体形状物の物性、耐熱性、取扱性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0038】<(E)成分>本発明においては、光硬化性樹脂組成物を構成する充填材として球状のシリカ粒子[(E)成分]を使用する点に特徴を有する。(E)成分を構成する球状のシリカ粒子によれば、これを含有する樹脂組成物の光硬化性および造形性を損なうことなく、硬化物の機械的特性および耐熱性、並びに当該硬化物により構成される樹脂製の耐久性を向上させることができる。

【0039】すなわち、①シリカ粒子であることにより、これを含有する樹脂組成物の硬化物において優れた機械的特性および耐熱性が発現される。また、②当該シリカ粒子が球状のものであるので、これを含有する樹脂組成物の流動性が向上し、光造形の際に平滑性に優れた積層面を形成することができると共に、不定形の粒子を使用する場合に生じやすい造形物内における未硬化樹脂の残留現象などが生じることはない。従って、球状のシリカ粒子を含有する樹脂組成物を用いて「型」を造形することにより、得られる「型」は、高い寸法精度および優れた耐久性を兼ね備えたものとなる。

【0040】本発明において、「球状のシリカ粒子」とは、真球度の平均値(以下「平均真球度」ともいう。)が0.9以上のものをいう。ここで、真球度とは、球(円)形度とも称され、次の式で定義されるものをいい、粒子の投影像が真円である場合の真球度は1となる。

【0041】

【数1】

$$\text{真球度} = \frac{\sqrt{4\pi S_p}}{c} = \frac{d_{pa}}{d_{pc}}$$

【0042】〔式中、 $S_p$ は粒子の投影面積、 $c$ は粒子の投影像の周長、 $d_{pa}$ は、粒子の投影面積( $S_p$ )と同一面積を有する円の直径、 $d_{pc}$ は、粒子の投影像の周長( $c$ )と同一周長を有する円の直径を示す。〕

【0043】この真球度は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて撮影された電子顕微鏡写真を画像解析装置を用いて解析処理することにより測定することができる。また、平均真球度は、前記電子顕微鏡写真中において任意に選ばれた例えば100個の粒子について、真球度の平均値を求めることにより算出することができる。

(E)成分を構成するシリカ粒子の平均真球度は0.92以上であることが好ましく、更に好ましくは0.95以上とされる。

【0044】かかる球状のシリカ粒子としては、アルカリ金属等の不純物含有量の少ない酸化ケイ素を主成分とするものを用いることができる。球状のシリカ粒子の平均粒子径は1~50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは2~30 $\mu\text{m}$ とされる。この平均粒子径が過小である場合には、得られる樹脂組成物の粘度が過大となると共に寸法精度の高い硬化物を得ることが困難となる。一方、この平均粒子径が過大となる場合には、得られる樹脂組成物によって平滑な表面を有する硬化物を得ることが困難となる。

【0045】(E)成分として用いられる球状のシリカ粒子は、シランカップリング剤により表面処理されたものであってもよい。球状のシリカ粒子の表面処理剤として用いられるシランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0046】球状のシリカ粒子の市販品としては、例えばサンスフェアNP-100、NP-200(以上、洞海化学工業株式会社製)、シルスターMK-08、MK-15(以上、日本化学工業株式会社製)、FB-48(以上、電気化学工業株式会社製)等が挙げられる。

【0047】本発明の光硬化性樹脂組成物における

(E)成分の含有割合は、40~80重量%であること

が好ましく、更に好ましくは45～75重量%とされる。(E)成分の含有割合が過小である場合には、高い機械的強度および優れた耐熱性を有する硬化物を得ることが困難となり、型としての耐久性も低下する傾向がある。一方、(E)成分の含有割合が過大となる場合には、当該組成物の粘度が高くなる傾向があり、寸法精度の高い硬化物を得ることが困難となる。

【0048】<任意成分>本発明の光硬化性樹脂組成物には、その光硬化性を損なわない範囲において、上記の必須成分〔(A)成分～(E)成分〕以外の成分を含有

【0049】このようなカチオン重合性有機化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキサラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを用いることができる。

【0050】任意成分として使用することのできるエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル構造を有する化合物、脂肪酸長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類、高級脂肪酸のグリシジルエステル類などを例示することができる。グリシジルエーテル構造を有する化合物の具体例としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪酸多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール

10

20

30

40

50

【0051】これらエポキシ化合物の市販品としては、エビコート801、エビコート828、(以上油化シェルエポキシ社製)、PY-306、0163、DY-022(以上チバガイギー社製)、KRM-2720、EP-4000、EP-4080、EP-4900、ED-505、ED-506(以上旭電化工業株式会社製)、エポライトM-1230、エポライトEHDG-L、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF、エポライト4000、エポライト3002、エポライトFR-1500(以上共栄社化学株式会社製)、サントートST3000、YD-716、YH-300、PG-202、PG-207、YD-172、YDPN638(以上東都化成株式会社製)などを挙げることができる。

【0052】本発明の光硬化性樹脂組成物において、(A)成分以外のカチオン重合性有機化合物としてエポキシ化合物を含有させる場合には、その含有割合は、通常0～20重量%とされ、好ましくは2～18重量%、更に好ましくは3～15重量%とされる。エポキシ化合物の含有割合が過小である場合には、得られる立体成形物の経時変形が生じやすくなると共に、靱性等の機械的特性が低下することがある。一方、エポキシ化合物の含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物の硬化性が低下して造形効率の低下を招くことがある。

【0053】任意成分として使用することのできるその他のカチオン重合性有機化合物の具体例としては、オキセタン化合物として、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタン；オキサラン化合物として、テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフラン；環状アセタール化合物として、トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクトン；環状ラクトン化合物として、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン；チラン化合物として、エチレンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン；チエタン化合物として、3,3-ジメチルチエタン；ビニルエーテル化合物として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル；エチレン性不飽和化合物として、ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエン；上記の各化合物の誘導体などを挙げることができる。

【0054】また、本発明の光硬化性樹脂組成物には、カチオン重合性物質の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性(経時的変形の抑制性能)およ



び物性安定性（機械的特性の経時的変化の抑制性能）を発現させるために、任意成分としてポリオールを含有させることができる。このようなポリオールとしては、1分子中に3～6個の水酸基を有するものを用いることが好ましい。1分子中に有する水酸基の数が3個未満であるポリオール（ジオール）を使用しても、光硬化性の向上効果を十分に図ることができず、また、十分な機械的特性を有する立体形状物が得られないことがある。一方、1分子中に6個を超えるポリオールを含有させる場合には、得られる立体形状物の伸びや靱性が低下する傾向がある。

【0055】かかるポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の多価アルコールを、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオール、カプロラクトンで変性することにより得られるポリカプロラクトンポリオール、2塩基酸とジオールからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオールを挙げることができ、具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、カプロラクトン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、カプロラクトン変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドールなどを例示することができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、カプロラクトン変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。これらのポリオールは、単独でまたは2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0056】また、ポリオールの分子量は、100～2,000、特に160～1,000であることが好ましい。分子量が過小なポリオールを用いる場合には、得られる樹脂組成物によっては、形状安定性および物性安定性を有する立体形状物を得ることが困難となる。一方、分子量が過大なポリオールを用いる場合には、得られる樹脂組成物の粘度が過大となり、光造形により得られる立体形状物の機械的強度や耐熱性が低下する傾向がある。

【0057】このようなポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-60

0、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600（以上、三洋化成株式会社製）、TMP-3 Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8（以上、日本乳化剤株式会社製）、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800（以上、旭電化工業株式会社製）、TONE0301、TONE0305、TONE0310（以上、ユニオンカーバイド社製）、ブラクセル303、ブラクセル305、ブラクセル308（以上、ダイセル化学工業株式会社製）などを挙げることができる。

【0058】本発明の光硬化性樹脂組成物においてポリオールを含有させる場合には、その含有割合は、通常0～10重量%とされ、好ましくは1～5重量%とされる。ポリオールの含有割合が過大である場合には、光造形により得られる立体形状物の機械的強度が低下すると共に、湿度や水分の影響を受けやすくなる傾向がある。

【0059】その他の任意成分としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物からなる光増感剤（重合促進剤）；チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどからなる光増感剤；ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ウレタンアクリレート類、ビニルウレア類などの反応性希釈剤；エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーないしオリゴマー；フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤や、その他重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、無機充填剤、樹脂粒子、顔料、染料などを挙げることができる。

【0060】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記

(A)成分～(E)成分および必要に応じて用いられる任意成分を均一に混合することによって製造することができる。このようにして得られる光硬化性樹脂組成物の粘度(25℃)は、500～20,000cpsであることが好ましく、更に好ましくは1,000～10,000cpsとされる。得られる光硬化性樹脂組成物の粘度(25℃)が500cps未満である場合には、シリカ粒子の沈降速度が速くなり、造形物中におけるシリカ

粒子の分布が不均一となるため、射出成形に十分耐えうる機械的強度を有する「型」を製造することが困難となる。一方、光硬化性樹脂組成物の粘度（25℃）が20,000cpsを超えると、平滑な表面を得ることが難しく、高精度な型を得ることができない、などの問題が生じる。

【0061】<立体形状物の製造>このようにして得られる本発明の光硬化性樹脂組成物は、光造形法における光硬化性材料として好適に使用することができる。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、硬化樹脂層が一体的に積層されてなる、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0062】具体的に説明すると、適宜の支持ステージ上に光硬化性樹脂組成物を供給してその薄層（1）を形成し、この薄層（1）に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層（1）とする。次いで、この硬化樹脂層（1）上に光硬化性樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（2）に対して選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層（1）上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（2）を形成する。そして、光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（n）が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。

【0063】光硬化性樹脂組成物に光を選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、① レーザー光、あるいはレンズやミラー等を用いて得られた収束光を走査させながら組成物に照射する手段、② 所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、③ 多数の光ファイバーが束ねられてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、指定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が微細な形状を有する場合および高い寸法精度が要求されるものである場合には、組成物に選択的に光を照射する手段として、レーザー光を走査する手段を採用することが好ましい。

【0064】このようにして得られる立体形状物に対して、その表面に残存する未反応の光硬化性樹脂組成物の除去処理を行った後、必要に応じて、洗浄処理を行う。この洗浄処理においては、洗浄剤として、イソプロピルアルコールおよびエチルアルコール等のアルコール類、

酢酸エチル等のエステル類、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン類等に代表される有機溶剤、テルペン類、グリコールエステル類に代表される脂肪族系有機溶剤、低粘度の熱硬化性樹脂組成物および光硬化性樹脂組成物を用いることができる。

【0065】また、表面平滑性に優れた立体形状物を得ようとする場合には、上記の樹脂組成物によって洗浄した後、当該樹脂組成物の種類に応じて、熱処理または光照射処理によるポストキュアを行うことが好ましい。なお、このポストキュアは、立体形状物の表面に存在する樹脂組成物を硬化させるだけでなく、内部に残存する未硬化の樹脂組成物を硬化させることもできるので、有機溶剤によって洗浄した場合であってもポストキュアを行うことが好ましい。

【0066】さらに、洗浄処理が施された立体造形物について、表面強度および耐熱性を向上させる観点から、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を用いて表面コーティング処理を行うことが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等よりなる有機コート材および各種の無機コート材を使用することができ、2種以上のハードコート材を併用することも可能である。

【0067】以上のようにして得られる立体形状物（本発明の組成物による硬化物）は、高い寸法精度を有し、しかも、熱変形温度が100℃以上であって、高温高压条件下で使用する「型」に要求される機械的強度および耐熱性を十分に具備するものである。従って、当該立体形状物は、射出成形法、プレス成形法、真空成形法、圧空成形法、発泡成形法、パルプモールド成形法等の各種成形法に用いる樹脂製型として特に好適である。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、球状シリカ粒子〔（E）成分〕、不定形シリカ粒子およびガラスビーズにおける平均真球度は、走査型電子顕微鏡〔日本電子（株）製〕を用いて撮影された電子顕微鏡写真を画像解析装置を用いて解析処理し、任意に選んだ100個の粒子の各々について、その投影面積（ $S_p$ ）および投影像の周長（ $c$ ）を測定することにより算出した。

【0069】<実施例1～3>表1に示す配合処方に従って、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分および任意成分を攪拌容器内に仕込み、50℃で2時間攪拌することによって均一な樹脂液を得た。次いで、この樹脂液と、（E）成分である球状シリカ粒子（平均真球度：0.97，平均粒子径：10μm）とを混合し、高速攪拌装置を備えた攪拌容器内に仕込んで、室温にて10分間攪拌（回転数：3000rpm）することにより、（E）成分が均一に分散されてなる本発明の光硬化性樹脂組成物（組成物〔1〕～組成物〔3〕）を調

製した。上記のようにして調製された本発明の組成物は、何れも不透明で均一な粘調液体であった。

【0070】＜比較例1＞表1に示す配合処方に従って、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および任意成分を攪拌容器内に仕込み、50℃で2時間攪拌することによって均一な樹脂液を得た。次いで、この樹脂液と、(E)成分である球状シリカ粒子（平均真球度：0.97，平均粒子径：10μm）とを混合し、高速攪拌装置を備えた攪拌容器内に仕込んで、室温にて10分間攪拌（回転数：3000rpm）することにより、(E)成分が均一に分散されてなる比較用の光硬化性樹脂組成物（組成物〔4〕）を調製した。この比較例1は、これを硬化して得られる硬化物の熱変形温度が100℃未満となる例である。上記のようにして調製された比較用の組成物は、不透明で均一な粘調液体であった。

【0071】＜比較例2＞表1に示す配合処方に従って、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および任意成分を攪拌容器内に仕込み、50℃で2時間攪拌することによって均一な樹脂液を得た。次いで、この樹脂液と、表1に示す割合の不定形シリカ粒子（平均真球度：0.85，平均粒子径：14μm）とを混合し、高速攪拌装置を備えた攪拌容器内に仕込んで、室温にて10分間攪拌（回転数：3000rpm）することにより、不定形シリカ粒子が均一に分散されてなる比較用の光硬化性樹脂組成物（組成物〔5〕）を調製した。この比較例2は、(E)成分の代わりに不定形のシリカ粒子を使用した例である。上記のようにして調製された\*

\*比較用の組成物は、不透明で均一な粘調液体であった。

【0072】＜比較例3＞表1に示す配合処方に従って、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および任意成分を攪拌容器内に仕込み、50℃で2時間攪拌することによって均一な樹脂液を得た。次いで、この樹脂液と、表1に示す割合のガラスビーズ（平均真球度：0.97，平均粒子径：17μm）とを混合し、高速攪拌装置を備えた攪拌容器内に仕込んで、室温にて10分間攪拌（回転数：3000rpm）することにより、ガラスビーズが均一に分散されてなる比較用の光硬化性樹脂組成物（組成物〔6〕）を調製した。この比較例3は、(E)成分の代わりにガラスビーズを使用した例である。上記のようにして調製された比較用の組成物は、不透明で均一な粘調液体であった。

【0073】＜比較例4＞表1に示す配合処方に従って、(A)成分、(B)成分および任意成分を攪拌容器内に仕込み、50℃で2時間攪拌することによって均一な樹脂液を得た。次いで、この樹脂液と、表1に示す割合の(E)成分とを混合し、高速攪拌装置を備えた攪拌容器内に仕込んで、室温にて10分間攪拌（回転数：3000rpm）することにより、(E)成分が均一に分散されてなる比較用の光硬化性樹脂組成物（組成物〔7〕）を調製した。この比較例4は、(C)成分および(D)成分が含有されていない例である。上記のようにして調製された比較用の組成物は、不透明で均一な粘調液体であった。

【0074】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成 物			〔1〕	〔2〕	〔3〕	〔4〕	〔5〕	〔6〕	〔7〕
構 成 成 分 の 配 合 割 合 (重 量 %)	(A) 成分	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート *(a)	23	23	20	42	20	23	30
	(B) 成分	ビス〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート	1	1	1	1	1	1	1
	(C) 成分	トリメチロールプロパントリアクリレート *(b)	4	4	6	7	3	4	-
		ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート *(c)	2	2	-	4	2	2	-
	(D) 成分	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン *(d)	1	1	1	1	1	1	-
	(E) 成分	球状シリカ粒子（平均真球度：0.97）*(e)	60	60	60	30	-	-	60
	任意成分	ブタンジオールジグリシジルエーテル *(f)	9	8.5	9	15	8	9	9
		カプロラクトン変性トリオール *(g)	-	-	3	-	-	-	-
		エポキシ系シランカップリング剤 *(h)	-	0.5	-	-	-	-	-
	不定形シリカ粒子（平均真球度：0.85）*(i)		-	-	-	-	65	-	-
ガラスビーズ（平均真球度：0.97）*(j)		-	-	-	-	-	60	-	

【0075】なお、表1中、(a)～(j)で注記された構成成分の商品名は次のとおりである。

(a)：「UVR6110」〔ユニオンカーバイド社

製〕

(b)：「ビスコート295」〔大阪有機化学工業

(株)製〕

- (c) : 「カララッドDPHA」〔日本化薬(株)製〕  
 (d) : 「Irgacure184」〔チバガイギー社製〕  
 (e) : 「サンスフェアNP-100」〔洞海化学工業(株)製〕  
 (f) : 「アラルダイトDY-022」〔チバガイギー社製〕  
 (g) : 「TONE-0301」〔ユニオンカーバイド社製〕  
 (h) : 「S-530」〔チッソ(株)製〕  
 (i) : 「RD-8X」〔龍森工業(株)製〕  
 (j) : 「GB045ZC」〔東芝パロティーニ(株)製〕

【0076】＜光硬化性樹脂組成物の評価＞実施例1～実施例3により調製された組成物〔1〕～組成物

〔3〕、比較例1～比較例4により調製された組成物〔4〕～組成物〔7〕の各々について、下記のようにして、当該組成物についての適正走査速度を測定して光硬化性を評価し、さらに、当該組成物による硬化物を作製してその熱変形温度を測定した。結果を表2に示す。

【0077】〔光硬化性〕照射用光源としてアルゴンイオンレーザー(波長351nm、365nm)を搭載した光造形装置「ソリッドクリエーターJSC-2000」(ソニー株式会社製)により、各組成物に対して、その液面におけるレーザー光強度が100mWとなる条件で、走査速度を変えてレーザー光を照射し、形成される硬化層の厚さ(以下、「硬化深さ」という。)が0.3mmとなる走査速度(これを「適正走査速度」とする)を求めた。なお、光硬化性の評価は次のとおりである。

【0078】

- ・適正走査速度が120cm/秒以上である場合：「◎」
- ・適正走査速度が100～120cm/秒である場合：「○」
- ・適正走査速度が10～100cm/秒である場合：「△」
- ・硬化層を得ることができなかった場合：「×」

【0079】〔熱変形温度〕各組成物を用い、光造形装置「ソリッドクリエーターJSC-2000」(ソニー株式会社製)により、下記(1)～(4)の条件に従って造形物(縦120mm、横11mm、厚み4mm)を形成した。

【0080】

- (1) 液面におけるレーザー光強度：100mW、
- (2) 走査速度：各組成物において硬化深さが0.3mmとなる適正走査速度、
- (3) 形成する硬化樹脂層の厚み：0.2mm、

(4) 積層回数：20回

【0081】得られた造形物の表面に付着した樹脂組成物を拭き取り、溶剤洗浄したのち、熱オープンにより160℃、約2時間の条件でアニールを行うことにより熱変形温度測定用の試験片を作製した。このようにして作製された試験片の熱変形温度を、JIS K7207 A法に従って測定した。

【0082】＜樹脂型の製造＞実施例1～実施例3および比較例1～比較例2により調製された組成物〔1〕～組成物〔5〕の各々を用い、光造形装置「ソリッドクリエーターJSC-2000」(ソニー株式会社製)により、下記条件(1)～(5)に従ってキャビティー型およびコア型をそれぞれ造形した。なお、図1は、キャビティー型を示す平面図(I)および側面図(II)である。同図において、1はピン形状、2はリブ、3はピン形状、4はツメ、5は固定用ネジ穴、6はピン形状である。

【0083】

- (1) 液面におけるレーザー光強度：100mW、
- (2) 走査速度：各組成物において硬化深さが0.3mmとなる適正走査速度、
- (3) 形成する硬化樹脂層の厚み：0.2mm、
- (4) キャビティー型積層回数：306回、
- (5) コア型積層回数：220回

【0084】〔後処理〕造形されたキャビティー型およびコア型の表面に付着した樹脂組成物を拭き取り、溶剤洗浄したのち、熱オープンにより160℃、約2時間の条件でアニールを行った。

【0085】＜樹脂製の評価(射出成形)＞以上のようにして造形された樹脂製型(キャビティー型およびコア型)を用い、ポリカーボネート樹脂「ユーピロンS-2000」(三菱ガス化学株式会社製)よりなる成形材料を、型締力75t、シリンダー温度300℃、樹脂製型温度65℃、射出圧200kg/cm<sup>2</sup>、1段目保圧360kg/cm<sup>2</sup>(4秒間)、2段目保圧230kg/cm<sup>2</sup>(6秒間)の条件で射出成形を行うことにより射出成形物を得た。得られた成形物の寸法精度、および樹脂製の繰返し耐久性を下記のようにして評価した。結果を表2に示す。

【0086】〔射出成形物の寸法精度〕射出成形物の設計寸法に対して、誤差0.5%未満の場合を「良好」、誤差0.5%以上の場合を「不良」として評価した。

【0087】〔繰返し耐久性〕樹脂製型を用いた射出成形を連続して行い、当該樹脂製型が破損せずに成形可能な回数を測定した。

【0088】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成 物	〔1〕	〔2〕	〔3〕	〔4〕	〔5〕	〔6〕	〔7〕
光硬化性	○	○	◎	○	○	×	△
熱変形温度(℃)	150	165	110	85	160	—	—
射出成形物の寸法精度	良 好	良 好	良 好	不 良	不 良	—	—
繰り返し耐久性(回)	>100	>100	>100	5	35	—	—

【0089】表1および表2から明かなように、実施例1～実施例3により得られた組成物〔1〕～組成物〔3〕は、何れも、光造形法に使用する光硬化性材料として好適な光硬化性を有し、各組成物による硬化物は、熱変形温度が100℃以上と高いものであり、耐熱性を十分に備えたものであることが理解される。そして、光硬化性材料として組成物〔1〕～組成物〔3〕を用いて造形された樹脂製型によれば寸法精度の高い成形品を得ることができ、当該樹脂製型は繰り返し耐久性に優れていることが理解される。

【0090】これに対して、比較例1により得られた組成物〔4〕は、これを硬化して得られる硬化物の熱変形温度が100℃未満となり、このため、当該組成物を用いて造形された樹脂製型によっては寸法精度の高い成形品を得ることができず、当該樹脂製型は繰り返し耐久性にも劣るものであった。

【0091】また、比較例2により得られた組成物〔5〕の硬化物は、光造形法に使用する光硬化性材料として好適な光硬化性を有し、その硬化物は、熱変形温度160℃と高いものであり、耐熱性を十分に備えたものであったが、(E)成分である球状のシリカ粒子の代わり、30に不定形シリカ粒子を使用したものであるため、当該組成物を用いて造形された樹脂製型によっては寸法精度の高い成形品を得ることができず、当該樹脂製型は繰り返し耐久性にも劣るものであった。

【0092】また、比較例3により得られた組成物〔6〕は、(E)成分である球状のシリカ粒子の代わりに球状のガラスビーズを使用したものであるため、当該

組成物をレーザー光により硬化させることができなかった。

【0093】また、比較例4により得られた組成物〔7〕は、(C)成分および(D)成分が含有されていないものであるため、レーザー光による硬化性が低く、当該組成物によって十分な機械強度を有する硬化物を得ることができなかった。

【0094】

【発明の効果】請求項1に記載の発明によれば、機械的強度が高く耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、光造形法に用いる光硬化性材料として好適に用いることができる光硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0095】請求項2に記載の発明によれば、寸法精度の高い成形品を得ることができ、100回以上の成形加工に供した場合であっても変形・破損を生じない、繰り返し耐久性に優れた樹脂製型を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

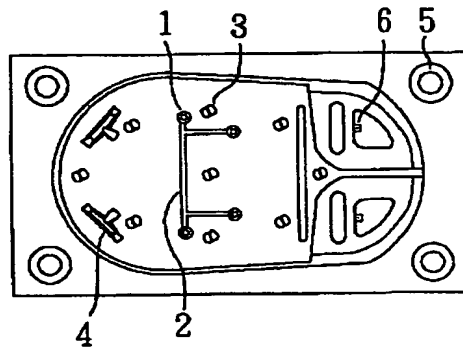
【図1】実施例および比較例において製造した樹脂製の構成を示す説明図である。

【符号の説明】

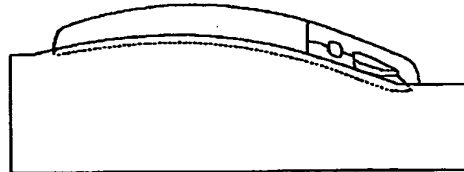
- 1 ピン形状
- 2 リブ
- 3 ピン形状
- 4 ツメ
- 5 固定用ネジ穴
- 6 ピン形状

【図1】

(I)



(II)




---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/029

識別記号

F I  
G 0 3 F 7/029

(72)発明者 高瀬 英明  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内